

**Verfahren zur Herstellung von Mischoligomeren aus 1,3-Dinen und Derivaten  
alpha,beta-ungesaettigter Carbonsaeuren**

Publication number: DE1443448  
Publication date: 1969-08-21  
Inventor: DIETMAR WITTENBERG DR  
Applicant: BASF AG  
Classification:  
- international:  
- European: C07C121/30D  
Application number: DE19621443448 19620830  
Priority number(s): DE1962B068639 19620830

[Report a data error here](#)

Abstract not available for DE1443448

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

61

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



62

Int. Cl.:

C 08 b

C 08 b

D 06 m

D 21 d

D 21 h

Deutsche Kl.:

39 b1 - 19/00

39 b1 - 25/00

8 k - 1/08

55 c - 2

55 f - 15/20

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 1 443 488

Aktenzeichen: P 14 43 488.9 (B 72924)

Anmeldetag: 30. Juli 1963

Offenlegungstag: 20. März 1969

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum:

21. August 1962

29. Mai 1963

33

Land:

Schweiz

31

Aktenzeichen:

9975-62

6796-63

64

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Derivaten und/oder Abbauprodukten von Galaktomannanen, Polyuronsäuren und ähnlichen hochmolekularen Naturstoffen

61

Zusatz zu:

—

62

Ausscheidung aus:

—

71

Anmelder:

Blattmann & Co., Wädenswil (Schweiz)

Vertreter

Berg, Dipl.-Chem. Dr. rer. nat. W. J.; Stapf, Dipl.-Ing. Otto F.; Patentanwälte, 8000 München

72

Als Erfinder benannt:

Blumenthal, Dr. phil. Arthur, Zürich; Christoffel, Dr. phil. Clo; Borel, Dr. sc. techn. Eric; Wädenswil, Zürich (Schweiz)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 1. 2. 1968

ORIGINAL INSPECTED

KURFÜRSTEN-PLATZ 2  
Telefon 344245

1443488  
**Dr. Expl.**

Blattmann & Co., Wädenswil (Zürich, Schweiz)

\*\*\*\*\*

Verfahren zur Herstellung von Derivaten und/oder Abbauprodukten von Galaktomannanen, Polyuronsäuren und ähnlichen hochmolekularen Naturstoffen.

\*\*\*\*\*

Nach den bisher bekannten Verfahren erfolgt der Abbau von Galaktomannanen, Polyuronsäuren und ähnlichen hochmolekularen Naturstoffen entweder in wässrigen Suspensionen durch einen Röstprozess in offenen Pfannen oder durch mechanischen Abbau. Diese Verfahren zeigen folgende Nachteile: Beim Suspensionsabbau sind zusätzliche Arbeitsprozesse erforderlich, wie das in Suspension bringen der pulverförmigen, trockenen Ausgangsmaterialien, die Isolierung und Trocknung der Derivate und der damit verbundene grosse Verlust der kaltwasserlöslichen Anteile. Daher ist der Abbau in Suspension

GW/IR  
19.7.1963

- 1 -

BAD ORIGINAL

909812/1029

nur beschränkt anwendbar und kostspielig. Beim Röstverfahren in offenen Pfannen ergeben sich durch die Verbrennung ungleichmässige Produkte, durch die Anwesenheit von Luftsauerstoff während des Röstprozesses Verfärbungen und dunkel gefärbte Abbauprodukte. Zudem ist die Röstung von pulverförmigen, organischen Substanzen bei höheren Temperaturen in Anwesenheit von Sauerstoff ausserordentlich explosionsgefährlich. Der mechanische Abbau, der beispielsweise mittels einer Kugelmühle erfolgen kann, ist ebenfalls zeitraubend und sehr beschränkt, d.h. nur für geringen Abbau anwendbar.

Vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Derivaten und/oder Abbauprodukten von Galaktomannanen, Polyuronsäuren und ähnlichen hochmolekularen Naturstoffen und Mischungen derselben, dadurch gekennzeichnet, dass man pulverförmige Galaktomannane, Polyuronsäuren und ähnliche hochmolekulare Naturstoffe in nativem oder vorbehandeltem und/oder teilweise abgebautem Zustand, gegebenenfalls mit oder ohne abbauende Reaktionsmittel, **welch'letztere unter gewöhnlichen atmosphärischen Bedingungen oder unter Vakuum zugesetzt werden, im Vakuum unter allmählicher Temperaturerhöhung einer fortwährenden Wasserverminderung unterwirft, hernach gewünschtenfalls durch Temperaturerhöhung unter praktischem Ausschluss von Sauerstoff, d.h. z.B. im Vakuum, in inerter Atmosphäre**

oder in Anwesenheit sonstiger nichtoxydierender oder reduzierender Gase, einer thermischen und/oder chemischen Behandlung unterwirft und unter Ausschluss von Sauerstoff auf etwa Normaltemperatur abkühlt.

Als Ausgangsmaterialien kommen in Frage: Galaktomannane, wie Carubine oder Guarane, Agar-Agar, Carrageene, Polyuronsäuren, wie Tragant, Gummi Arabicum, Pektine und Alginat, sowie Mischungen dieser Produkte, wie auch Mischungen jedes einzelnen dieser Produkte mit Stärken, als auch Mischungen mehrerer dieser Produkte mit Stärken. Die Ausgangsmaterialien können in nativem oder vorbehandeltem und/oder teilweise abgebautem, trockenem bis feuchtem, pulverförmigem Zustand verwendet werden.

Die dem erfindungsgemässen Verfahren gegebenenfalls vorausgehende Vorbehandlung kann mechanisch, z.B. durch Feinmahlung, chemisch z.B. mit schwefliger Säure, oder biochemisch z.B. durch Enzyme oder mittels einer Kombination dieser Methoden erfolgen.

Als Reaktionsmittel können organische oder anorganische Säuren, wie z.B. Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure u.a.m., wie auch anorganische und/oder organische Salze wie z.B. Ammoniumchlorid, Natriumhydrogensulfat, Aluminiumchlorid, Aluminiumsulfat, Calciumchlorid, und andere Alkali- oder Erdalkalisalze, Natriumoxalat, Natriumphthalat, usw. verwendet werden.

In Kombination mit dem Abbau der obenerwähnten Ausgangsmaterialien kann auch die Herstellung von Derivaten erfolgen, wie z.B. eine Verätherung (z.B. mit Äthylenoxyd, Propylenoxyd, Monochloressigsäure u.a.m.), eine Veresterung, eine Acetalisierung (z.B. mit Formaldehyd, Polyoxymethylen, Acetaldehyd, Dialdehyden, wie Glyoxal u.a.m.) oder eine Stickstoffeinlagerung (z.B. mit Ammoniak, Harnstoff, Trimethylamin, Hydrazin, Triäthanolamin usw.).

Der Wassergehalt der zur Verwendung gelangenden trockenen bis feuchten, pulverförmigen, gegebenenfalls vorbehandelten Ausgangsmaterialien kann innerhalb weiter Grenzen variieren, da sowohl vorgetrocknete Produkte, die weniger als den handelsüblichen Feuchtigkeitsgehalt besitzen, als auch sogenannte feuchte Materialien, wie sie bei der Fabrikation aus Filterpressen, Nutschen usw. in krümeliger Form anfallen, dem Verfahren unterworfen werden können.

Die Entwässerung des Reaktionsgutes unter Vakuum kann entweder soweit durchgeführt werden, bis das Gut praktisch kein Wasser mehr enthält, oder nur soweit, dass bei der evtl. anschliessenden thermischen Behandlung keine Gelbildung eintreten kann, bzw. sich keine Klumpen bilden können. Die Behandlung unter Ausschluss von Sauerstoff kann bei Unterdruck, bei Normaldruck oder bei Ueberdruck erfolgen. Zur Herstellung einer inerten Gasatmosphäre kommen in Frage: Stickstoff, Kohlendioxyd, gasförmiges Schwefeldioxyd usw. Vorgängig der

Kühlung kann gewünschtenfalls mit geeigneten Medien, beispielsweise mit Ammoniak, der gewünschte pH-Wert eingestellt werden.

Zur Erzielung eines homogenen Produktes arbeitet man zweckmässigerweise in Autoklaven, die durch geeignete Vorrichtungen zur kontinuierlichen Umwälzung des Reaktionsgutes sowie zur Temperaturregelung versehen sind.

Bei vorliegendem Verfahren werden die Reaktionen an trockenem bis feuchtem, pulverförmigem, gegebenenfalls vorbehandeltem Gut vorgenommen, wobei unter schonendsten Bedingungen, d.h. unter Vakuum und/oder Ausschluss von Sauerstoff gearbeitet wird. Das Verfahren ist explosionssicher und die resultierenden Produkte sind heller in der Farbe, gleichmässiger in der Qualität und im Umsetzungsgrad, besitzen weniger oxydierte Gruppen und bessere Filmeigenschaften, können in jedem beliebigen Viskositätsgrad hergestellt und abgebaut werden. Durch die Erhaltung der reaktiven OH-Gruppen gewinnt man Derivate, welche gleichmässiger Substitutionen zeigen und sich wiederum durch eine höhere Löslichkeit und flexiblere Filmeigenschaften auszeichnen. Durch diese Verbesserungen eignen sich diese Produkte ganz besonders für die Veredlung von Papieren, wie beispielsweise für die Oberflächenleimung, für gestrichene Papiere, sowie in der Textilveredlung für die Ausrüstung, für die Appretur und für den Filmdruck.

Beispiele:

1. 200 kg Guarmehl in handelstrockenem, nativem Zustand werden mit 405 g Salzsäuregas unter Vakuum imprägniert und unter Beibehaltung des Vakuums bei fortwährendem Wasserentzug innert 3 Stunden allmählich auf  $97^{\circ}\text{C}$  gebracht, worauf die Temperatur auf  $110^{\circ}\text{C}$  erhöht wird. Anschliessend wird das Vakuum durch Stickstoff aufgehoben und die Temperatur so lange auf  $110^{\circ}\text{C}$  gehalten, bis der gewünschte Umsetzungsgrad erreicht ist, worauf in der Stickstoffatmosphäre auf Normaltemperatur abgekühlt wird.

2. 175 kg pulverförmiges Carubamehl in nativem Zustand werden mit  $750\text{ cm}^3$  konzentrierter Salzsäure besprüht, dann in einem Rührwerkautoklaven unter Vakuum gesetzt. Anschliessend wird unter fortwährender Wasserverminderung unter Beibehaltung des Vakuums die Temperatur innert  $2\frac{1}{2}$  Stunden auf  $95^{\circ}\text{C}$  gebracht. Hierauf wird das Gut unter Vakuum auf  $130^{\circ}\text{C}$  erhitzt und so lange auf dieser Temperatur gehalten, bis der gewünschte Umsetzungsgrad erreicht ist, worauf unter Vakuum gekühlt wird.

3. 175 kg handelstrockenes, durch Feinmahlung vorbehandeltes Guarmehl werden mit 175 kg abgebauter, pulverförmiger Kartoffelstärke gemischt, dann im Rührwerkautoklaven unter Vakuum gesetzt und mit 650 g HCl-Gas angesäuert. Hernach wird das Gemisch unter Beibehaltung des Vakuums bei fortwährender Wasserverminderung allmählich auf  $98^{\circ}\text{C}$  gebracht, worauf die Temperatur auf  $160^{\circ}\text{C}$  erhöht wird. Anschliessend wird mittels



Kohlendioxydgas im Reaktionsautoklaven ein Druck von 1,5 Atmosphären erzeugt und unter Beibehaltung der Temperatur von 160°C so lange weitererhitzt, bis der gewünschte Umsetzungsgrad erreicht ist, worauf das Gut in der Kohlendioxydatmosphäre gekühlt wird.

4. 100 kg Guarmehl in handelsstrockenem, nativem Zustand werden mit 175 g HCl-Gas unter Vakuum angesäuert und unter Beibehaltung des Vakuums innert  $3\frac{1}{2}$  Stunden unter fortwährendem Wasserentzug auf 107°C gebracht, worauf die Temperatur auf 130°C erhöht wird. Das Produkt wird anschliessend unter Beibehaltung der erwähnten Bedingungen  $1\frac{1}{4}$  Stunden gehalten, wodurch der gewünschte Umsetzungsgrad erreicht wird. Anschliessend wird unter Vakuum gekühlt.

Eine kaltangerührte, 1%-ige Lösung des Endproduktes zeigt einen pH-Wert von 4,9 und folgende Viskositäten, gemessen mit einem Brookfield-Viskosimeter, 20 UpM, bei 25°C: nach einer Stunde 15 cP, nach 24 Stunden 17,5 cP.

Eine 1%-ige Lösung, die während 10 Minuten auf 95°C erhitzt wird, zeigt nach dem Abkühlen auf 25°C folgende Viskositäten: Nach einer Stunde 20 cP, nach 24 Stunden 37 cP. Eine 3%-ige Lösung, die während 10 Minuten auf 95°C erhitzt wird, zeigt nach dem Abkühlen auf 25°C einen pastenartigen Charakter und eine Viskosität von 6300 cP. Diese Viskosität entspricht in der Grössenordnung derjenigen einer 1%-igen Lösung des Ausgangsproduktes (6150 cP).

Das oben erwähnte Abbauprodukt kann als Basis für Druckverdicker dienen, besonders für Spezialfasern wie Acetat und Nylon, bei welchen ein erhöhter Trockensubstanzgehalt verlangt wird. In geringen Konzentrationen kann dieses Produkt für die Herstellung von oberflächengeleimten und gestrichenen Papieren in Kombination mit Stärkederivaten eingesetzt werden.

5. 300 kg pulverförmiges, handelstrockenes, natives Carubamehl werden mit 525 g Salzsäuregas unter Vakuum imprägniert und innert 3 Stunden in einem laufenden Rührwerkautoklaven unter Beibehaltung eines Vakuums von 67 mm Hg abs. allmählich auf 105°C gebracht, wodurch das Produkt einer fortschreitenden Wasserverminderung unterworfen wird. Anschliessend wird die Temperatur unter Beibehaltung des Vakuums auf 130°C gesteigert und so lange den erwähnten Bedingungen ausgesetzt (ca. 2 Stunden), bis der gewünschte Umsetzungsgrad erreicht ist, worauf unter Vakuum gekühlt wird.

Eine kaltangerührte, 1%-ige Lösung des Endproduktes ist praktisch farblos, zeigt einen pH-Wert von 4,4 und folgende Viskosität, gemessen mit einem Brookfield-Viskosimeter, 20 UpM, bei 25°C: nach 1 Stunde 12,5 cP, nach 24 Stunden 15 cP.

Eine 1%-ige Lösung des Endproduktes, die während 10 Minuten auf 95°C erhitzt wurde, zeigt nach dem Abkühlen auf 25°C folgende Viskositäten: nach 1 Stunde 50 cP, nach 24 Stunden 72 cP.

1443488

9

Eine 3%-ige Lösung, die 10 Minuten auf 95°C erhitzt wurde, zeigt nach dem Abkühlen auf 25°C einen pastenartigen, schmalzigen Charakter und eine Viskosität von 4500 cP. Diese liegt etwas tiefer als diejenige einer 1%-igen Lösung des Ausgangsmaterials (5250 cP).

Das so erhaltene Abbauprodukt eignet sich ganz besonders zum Einsatz in den verschiedenen Sparten der Nahrungsmittel-industrie, wie z.B. für Dessert-Speisen, für Suppenprodukte, für <sup>Eiscremes</sup> für Instant-Puddings und Instant-Saucen sowie zum Stabilisieren von Öl-Wasser-Emulsionen. Hierdurch erzielt man eine Verfeinerung des Aromas und eine schleimigere Konsistenz.

Da das Produkt unter Vakuum, d.h. unter Ausschluss von oxydierenden Medien abgebaut wird, ist es frei von störenden Fremdgeschmackstoffen wie Aldehyden, Ketonen u.a.m., wodurch weitere Einsatzmöglichkeiten in der Lebensmittelindustrie erschlossen werden.

6. Eine Mischung von 20 kg durch Feinmahlung vorbehandeltem, handelstrockenem Guarmehl mit 180 kg Kartoffelstärke wird im Rührwerkautoklaven unter Vakuum gesetzt, dann mit 50 g Salzsäuregas angesäuert; hernach wird das Gemisch unter Beibehaltung des Vakuums allmählich während 3 Stunden unter fortwährender Wasserverminderung auf 110°C gebracht, worauf die Temperatur auf 150°C erhöht wird. Diese Bedingungen werden während 1<sup>3</sup>/<sub>4</sub> Stunden aufrechterhalten, worauf das Reaktionsgut unter Vakuum gekühlt wird. Eine 10%-ige Lösung des End-

- 9 -

909812/10/9

BAD ORIGINAL

produktes, die während 10 Minuten auf 95°C erhitzt wird, zeigt einen pH-Wert von 3,3 und folgende Viskositäten nach dem Abkühlen auf 25°C, gemessen mit einem Brookfield-Viskosimeter, 20 UpM: nach 1 Stunde 150 cP, nach 24 Stunden 140 cP. Das Produkt zeigt geringere Tendenz zur Retrogradation als eine zur gleichen Viskosität abgebaute, reine Kartoffelstärke, bildet flexiblere Filme und eignet sich zur Verwendung als Schlichtemittel, sowie zum Einsatz in der Papierherstellung und -Veredlung.

7. Eine Mischung von 80 kg pulverförmigem, handels-trockenem Guarmehl mit 320 kg nativer Stärke wird mit 0,4 kg Polyoxymethylen versetzt, dann in einen Rührwerkautoklaven unter Vakuum mit 110 g HCl-Gas angesäuert und unter fortwährendem Wasserontzug während 2<sup>3</sup>/<sub>4</sub> Stunden allmählich auf 104°C gebracht. Die Temperatur wird alsdann unter Beibehaltung eines Vakuums von 57 mm Hg abs. auf 135°C erhöht, und diese Bedingungen werden hierauf so lange aufrechterhalten, bis der gewünschte Umsetzungsgrad erreicht ist, worauf unter Vakuum gekühlt wird.

Das resultierende Reaktionsgut zeichnet sich durch wesentlich verminderte Retrogradation aus, durch gute filmbildende Eigenschaften und eignet sich speziell als Basis für Druckverdicker in der Textilindustrie.

P a t e n t a n s p r ü c h e  
\*\*\*\*\*

1. Verfahren zur Herstellung von Derivaten und/oder Abbauprodukten von Galaktomannanen oder Polyuronsäuren oder ähnlichen hochmolekularen Naturstoffen, sowie von Mischungen jedes einzelnen dieser Produkte, wie auch von Mischungen jedes einzelnen dieser Produkte mit nativen oder vorbehandelten Stärken, als auch Mischungen mehrerer dieser Produkte mit nativen oder vorbehandelten Stärken, dadurch gekennzeichnet, dass man die genannten Ausgangsmaterialien in pulverförmigem, trockenem bis feuchtem, nativem oder gegebenenfalls vorbehandeltem und/oder teilweise abgebautem Zustand, mit oder ohne abbauende Reaktionsmittel, welche letztere unter atmosphärischen Bedingungen oder unter Vakuum zugesetzt werden, unter Vakuum bei allmählicher Temperaturerhöhung einer fortwährenden Wasserverminderung unterwirft, hernach das Reaktionsgut gewünschtenfalls unter einer weiteren Temperaturerhöhung unter Ausschluss von Sauerstoff einer thermischen und/oder chemischen Behandlung unterwirft und unter Ausschluss von Sauerstoff kühlt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die thermische und/oder chemische Behandlung sowie die Kühlung unter Vakuum durchgeführt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die thermische und/oder chemische Behandlung sowie die Kühlung in Gegenwart von nichtoxydierenden Medien durchgeführt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die thermische und/oder chemische Behandlung sowie die Kühlung in inerter Atmosphäre durchgeführt werden.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die thermische und/oder chemische Behandlung sowie die Kühlung in Anwesenheit einer reduzierenden Atmosphäre durchgeführt werden.

6. Verfahren nach Ansprüchen 1 oder 3 - 5, dadurch gekennzeichnet, dass die thermische und/oder chemische Behandlung sowie die Kühlung bei atmosphärischem Druck durchgeführt werden.

7. Verfahren nach Ansprüchen 1 oder 3 - 5, dadurch gekennzeichnet, dass die thermische und/oder chemische Behandlung sowie die Kühlung bei Unterdruck durchgeführt werden.

8. Verfahren nach Ansprüchen 1 oder 3 - 5, dadurch gekennzeichnet, dass die thermische und/oder chemische Behandlung sowie die Kühlung bei überatmosphärischem Druck durchgeführt werden.

9. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die chemische Behandlung in Form einer Verätherung, Veresterung, Acetalisierung oder Stickstoffeinlagerung erfolgt.